Table 9. (Takadiastase, 55°, pH 5.5)

Acting Hours (hrs.)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	6
KMnO ₄ * titrating cc	Reacted	1.22	1.20	1.19	1.17	1.21	1.18	1.21	1.23
	Control	0.92	0.89	0.90	0.91	0.95	0.92	0.88	0.93
	Difference	0.30	0.31	0.29	0.26	0.26	0.26	0.33	0.30

* 1 cc=5.33 mg. Cu

Table 10. (Malt-amylase, 55°, pH 5.5)

Acting Hours (hrs.)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	6
KMnO ₄ * titrating cc	Reacted	4.63	4.92	4.99	4.86	4.95	4.88	5.00	5.01
	Control	4.68	4.88	4.90	4.90	4.96	4.90	4.89	4.93
	Difference	0.05	0.04	0.09	0.04	0.01	0.02	0.11	0.08

* 1 cc=5.33 mg. Cu

酸で 10 時間 (100°) 分解しても約 60%, 30% 醋酸で 10 時間 (100°) で約 30% の加水分解度しか示さない。尚 takadiastase, malt-amylase に依つては殆ど加水分解されない。鉍酸, 有機酸に依る加水分解速度恒数の

Table 11. Velocity Constant (Average)

Acid	H ₂ SO ₄			HCl			Citric acid	Acetic acid
	1 %	2 %	5 %	1 %	2 %	5 %	10 %	30 %
K×10 ⁻²	3.13	6.93	13.90	5.66	16.73	45.28	0.23	0.10

H₂SO₄ に比べ 2 倍以上の分解力を示す

摘 要

山吹髓の冷 5 % NaOH 抽出液から glucoxytan を分離・精製し, その理化学的諸性質を明らかにした。

(1) 水野, 林 : 農化, 28, 918 (1954).

Summary

A glucoxytan was isolated from the cold 5% NaOH extract of the pith of *Kerria japonica* D C., Japanese yellow rose, and its physical and chemical properties were studied.

夏蜜柑果汁製造に関する基礎的研究 (第 13 報)

褐変機構について (其の 3) 褐変反応に及ぼす有機酸の影響と林檎酸-果糖系反応の反応生成物*

野 村 男 次 (山口大学農学部)

昭和 29 年 3 月 27 日 受理

Fundamental Studies on the Manufacture of Natsudaidei Juice. Part 13.

Mechanisms of the Browning (No. 3). Effects of Organic Acids on the Browning and Reaction Products of Malic-Fructose System.

By Danji NOMURA (Faculty of Agriculture, Yamaguchi University, Shimonoseki)

ま え が き

夏蜜柑の果汁の中には著者等⁽¹⁾が先に報告したように, 枸橼酸, 林檎酸, 酒石酸, 琥珀酸等の有機酸が存在している。それでこれらの有機酸が褐変に如何なる影響を与えているか, 又この種褐変反応の結果出来る物質は如何なる形のものであるか, 特に還元糖と有機酸との反応を追求してみた。有機酸塩或は有機酸類が褐変に大きい影響を与えることは LEWIS⁽²⁾ も指摘しており, 以下報告する著者の実験からも明らかに認めることが出来る。先ず有機酸間の褐変能を見るに PEDERSON⁽³⁾ の報告にも見られるよう, 林檎酸 > 枸橼酸 > 酒石酸 > 琥珀酸の順になつてゐる。又還元糖間では fructose が glucose よりもはるかに褐変を起し易いことを認め得た。又林檎酸の褐変能については, 林檎酸は fructose, sucrose, hydroxymethylfurfural, ascorbic acid を褐変化

* 夏蜜柑の化学的研究 第 17 報 (山口大学農学部農化研究室業績 16 号)

する力はあるが, glucose 及び其の分解生成物と考えられる pyruvic acid, levulinic acid 及び furfural をは褐変化する力を持たないことを認めた. この結果は LIVINGSTON⁽⁴⁾ の結果ともよく一致している. 更に著者はこの種反応の代表として fructose-malic acid 反応を取り挙げ, 反応の結果生成される物質を paper chromatograph⁽⁵⁾, polarograph⁽⁶⁾, spectrophotometer⁽⁷⁾ を使用して追求した. これらの方法はいずれも最近この種の研究に広く利用され, かなりの成果を挙げている. 著者はこの種反応に於て, 生成される物質は aldehyde 類と考えこれの確認に努めた. その結果 paper chromatograph 法では BuOH-AcOH-水系に於て R_F が 0.91, 0.82, 0.72, 0.47 である 4 個のアルデヒドと思われる物質を認め得た. 更に polarograph 法の利用によつては $\pi_{1/2}$ が -1.44 V, -1.19 V, -1.05 V, -1.23 V である 4 個の物質を, ultraviolet absorption spectrum を求めることによつて, 最大吸収を $330\text{ m}\mu$, $285\text{ m}\mu$, $228\text{ m}\mu$ にもつている物質の生成を認め得た. 然しこれらいずれの方法からしても正確に認め得た物質は hydroxymethylfurfural 唯一つで, 他は確認出来なかつた. Hydroxymethylfurfural は R_F 0.82, $\pi_{1/2}$ -1.44 V, 最大吸収 $285\text{ m}\mu$ をもつている. 唯然しこれらの方法によつて著者が中間生成物質として仮定想像した物質が生成されるという裏付を一層深くしたことは本研究の成果である. 更に又この種褐変反応に於いて hydroxymethylfurfural の重要性が再確認された.

尙確認出来なかつた物質については, 改めてよき方法を得て追求を行う予定である.

実験及び考察

1. 貯蔵による褐変 実験には糖及び有機酸共に夏蜜柑果汁中に存在が認められているもの, 即ち glucose, fructose, sucrose (0.5 mol. 液として使用) 林檎酸, 枸橼酸, 酒石酸, 琥珀酸 (0.05 mol. 液として使用) を用いた. 実験ではこれらを配合して人工糖酸液を作り, 55° で 20 日及び 35 日間貯蔵, その着色度を日立光電比色計 (BG filter) を使用して測定した. その結果は Table 1 に見る如くで, 糖では fructose が glucose

Table 1. Production of Color (Color index) in Reaction Mixture of Some Organic Acid (0.05 M) and Sugar (0.5 M) held at 55° for 20 or 35 days in the Presence and Absence of Glycine.

Sugar	Storage time	Glucose				Fructose				Sucrose			
		Plus 0.01M Glycine				Plus 0.01M Glycine				Plus 0.01M Glycine			
		20 days	35 "	20 "	35 "	20 "	35 "	20 "	35 "	20 "	35 "	20 "	35 "
Color index of	Malic acid	100	96	100	93	85	37	66	31	84	51	61	15
	Citric acid	100	97	100	96	95	56	87	45	92	66	71	49
	Succinic acid	100	97	100	96	98	61	88	65	96	81	80	55
	Tartaric acid	100	96	100	95	85	41	73	36	93	70	75	26

Glucose $\rightarrow$ M>T>C>S. Glucose+Glycine $\rightarrow$ M>T>C>S.

Fructose $\rightarrow$ M>T>C>S. Fructose+Glycine $\rightarrow$ M>T>C>S.

Sucrose $\rightarrow$ M>C>T>S. Sucrose+Glycine $\rightarrow$ M>T>C>S.

Color Index : Transmission of solution, as measured by HITACHI photocolormeter using a B.G. Filter. Standard was starting solution (Color index was 100). Highest values correspond to least browning.

よりも着色度が大であり, 酸では林檎酸が特徴的に大きい着色度を示した. 又 glycine の添加は着色に大きい影響を与える. 酒石酸の褐変能は枸橼酸に匹敵するが, 琥珀酸はこれよりも小さい. これからみると有機酸類の褐変能は化学構造と関係があるらしく, 分子中の hydroxyl 基の位置, 存否が問題のようである.

2. 加熱による褐変 上記の有機酸 (2%液使用) と glucose (1 mol.) を 96° で 72 時間加熱してその着色度を求めた, Table 2 が其の結果である. 有機酸の褐変能は林檎酸, 枸橼酸, 酒石酸, 琥珀酸の順で小さくなつていく. この場合でもやはり林檎酸の褐変能が特徴的に大きい.

Table 2. Production of Color in Reaction Mixture of Some Organic Acid (2%) and Glucose (1 mol) held at 96° for 70 hrs.

Time (hrs.)	Color index			
	Citric Acid	Malic Acid	Succinic Acid	Tartaric Acid
0	100	100	100	100
15	97	95	100	100
35	88	78	98	97
50	76	60	92	91
70	58	31	79	77

Color index ; See Table 1
Browning ability ; Malic>Citric>Tartaric>Succinic

色度を求めた, Table 2 が其の結果である. 有機酸の褐変能は林檎酸, 枸橼酸, 酒石酸, 琥珀酸の順で小さくなつていく. この場合でもやはり林檎酸の褐変能が特徴的に大きい.

次に glucose, fructose, ascorbic acid の 0.1 mol. 有機酸酸性液 (枸橼酸及び林檎酸 2%液使用) を作りこれに glucose を添加した場合と添加しない場合, その着色度と hydroxymethylfurfural 及び furfural 生成量の間に関係がみられるか, polarogram を求め比較してみた. その結果は Table 3 に見る如く

で、褐変度は、ascorbic acid > fructose > glucose の順になっている。又林檎酸が枸橼酸と異つた行動を示していることも生成される hydroxymethylfurfural や furfural の量から認められる。又このフラン体の生成量と着色度との関係をみるに、着色の初期に於いて、これらのものが多量に生成され、着色度の増加によつて直

Table 3. Conversion of 0.1 mol. Aqueous Solution of D-Glucose, D-Fructose and Ascorbic Acid to Furan Bodies on Heating under Reflux for 6 hrs. in the Presence and Absence of Glycine.

Sugar	Glycine M	In the citric acid solution (2%)				In the malic acid solution (2%)			
		Initial pH	Final pH	Color Index (T%)	Conversion to Furan bodies (Id) μA	initial pH	Final pH	Color Index (T%)	Conversion to Furan bodies (Id) μA
D-Glucose	0.00	2.49	2.10	100	0.000*	2.80	2.70	100	0.000*
"	0.01	2.32	2.12	100	0.000	2.31	2.14	97	1.440
"	0.05	2.32	2.74	100	0.000	2.48	2.69	93	1.560
"	0.10	2.31	2.91	100	0.000	2.73	2.57	85	1.800
D-Fructose	0.00	2.17	2.02	100	0.000	2.80	2.70	98	1.325
"	0.01	2.16	2.09	100	0.000	2.49	2.25	81	1.950
"	0.05	2.43	2.51	82	0.342	2.48	2.57	67	2.016
"	0.10	2.53	2.75	71	0.373	2.70	2.59	63	2.100
Ascorbic acid	0.00	4.47	4.58	83	0.336**	4.39	4.42	71	1.432**
"	0.01	4.50	4.63	62	0.504	4.43	4.48	67	1.560
"	0.05	4.65	4.82	58	0.540	4.65	4.69	48	1.680
"	0.10	5.18	5.54	53	0.600	4.70	4.76	32	1.784

* Wave height of polarogram, calculated as hydroxymethylfurfural, * as furfural.

Condation : $t=8$ sec. $m=1.1$ mg/sec. $S=2.4 \times 10^{-9}$ mA.

buffer solution : BRITTON-ROBINSON buffer, pH 8.5.

線的の増加は示しているものの、着色度と平行的な増加は示していない。このことは恐らくこれらのものが中間生成物であり、褐変反応は順次止まることなく次の段階へと進んでいることを暗示するものである。

3. 林檎酸と Fructose の反応 以上の実験によつて林檎酸が他の有機酸とは異つた褐変能を有することを認めた。特に林檎酸と fructose の反応に於いてその特異性が大きであつた。それでは其の特異性は何処から来るか、fructose, glucose, ascorbic acid を中心に、酸性液中での糖の分解生成物と一般に考えられている hydroxymethylfurfural, furfural, furoic acid, levulinic acid, pyruvic acid と林檎酸との反応、及び hydroxymethylfurfural とこの種有機酸との反応を試験してみた。その結果は Table 4 に見る通りで、これより

Table 4. Reactivity of Mixtures of Compounds in Aqueous Solutions held at 60° for 100 hrs., as indicated by Darkening of the Solutions.

React with malic acid	Do not react with malic acid	React with HMF	Do not react with HMF
Fructose	Glucose	Malic acid	Succinic acid.
Ascorbic acid	Furfural	Citric acid	
HMF.	Furoic acid	Tartaric acid	
	Levulinic acid		
	Pyruvic acid		

fructose が glucose より林檎酸による褐変度が大きいことが理解出来る。又琥珀酸の褐変度が他のものより小さいこともわかる。唯この場合 furfural が hydroxymethylfurfural と異り、林檎酸と反応しないことは

著者の予想外のことであり、新しい問題を提供した。Furfural 系と褐変との関係は報を改め報告する。又 ascorbic acid の大きい褐変能はその分子構造 (enediol 構造) と反応液の pH の変化に其の原因が求められる。

4. Fructose と林檎酸との反応生成物 最後に著者は fructose と林檎酸の反応を代表として、反応の結果生成される物質を調べた。Hexose を酸と共に熱すると hydroxymethylfurfural が出来ることは一般によく知られている事実であり、その機構については最近 WOLFROM⁽⁷⁾ 等が紫外線吸収スペクトルによる研究に基づいて一仮説を提案している。著者はこれを参考にしてその機構を次のように推定、その証明の裏付けとしての中間体の確認に力をそそいだ。

(a) Paper chromatograph 法による追求 : Fructose (0.1 M) の林檎酸 2% 液を 96° で 6 時間加熱反応させ、生成する褐色物質を 45° 以下で減圧濃縮して、*m*-phenylenediamine, benzidine を発色試薬に用いて R_F を求めた。その結果 BuOH (4) : AcOH (1) : 水 (5) 系で R_F 0.91, 0.82, 0.72, 0.47 の 4 spot を得た。これらの spot 中で 0.82 の spot が最も明瞭、これは hydroxymethylfurfural の R_F に一致、このものの生成を考えることが出来た。

Route I (M. L. WOLFROM, E. G. WALLACE, B. A. METCALF: *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 265 (1942)) Route II, (M. L. WOLFROM, R. D. SCHUETZ, L. B. CAVALIERI: *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 515 (1948)).

次いで著者は次のような性質を利用, この種褐変溶液 (fructose 9 g, 林檎酸 2 g を水 100 cc に溶かし, 96° で 50 時間加熱) を A, B, C, D, E, F の 6 部に分割, 各部を BuOH-AcOH-水系で展開, benzidine で呈色, 現われて来る spot (aldehyde) を求めた。その結果は Table 5 に見る通りである。

Table 5. Fraction isolated from the Malic acid-Fructose Mixture.

Fraction	Color	Solubility	Adsorption Characteristics	R_F (BuOH-AcOH-H ₂ O) (Spray: Benzidine)
A	Colorless	Sol. in H ₂ O and acetone.	Not absorbed on Al ₂ O ₃ from acetone.	0.82 (yellow) 0.91 (orange)
B	Brown black	Sol. in H ₂ O, acetone and 1% H ₂ SO ₄	Absorbed on Al ₂ O ₃ from acetone at the top of the column (1/3), eluted with 1% H ₂ SO ₄	0.82 (yellow)
C	Yellow	Sol. in H ₂ O, and acetone.	Absorbed on Al ₂ O ₃ from acetone at the bottom of the column (2/3) eluted with H ₂ O	0.82 (yellow)
D	Reddish brown	Sol. in H ₂ O insol. in acetone.	Not absorbed in Al ₂ O ₃ from H ₂ O	0.82 (yellow)
E	Reddish brown	Sol. in H ₂ O and 1% H ₂ SO ₄ , insol. in acetone.	Absorbed on Al ₂ O ₃ from H ₂ O at the top of the column (1/3), eluted with 1% H ₂ SO ₄	0.82 (yellow) 0.72 (yellow)
F	Orange brown	Sol. in H ₂ O and 1% H ₂ SO ₄ , insol. in acetone.	Absorbed on Al ₂ O ₃ from H ₂ O at the bottom of the column, eluted with 1% H ₂ SO ₄	0.82 (yellow) 0.72 (yellow) 0.47 (yellow)

次に各 fraction の分別法を挙げる。

A部: 反応液を濾過, 濾液を 45° 以下で減圧濃縮する。syrup 状になるからこれに acetone を加え溶解する。これを Al₂O₃ に吸着 (経 36 mm. 高さ 70 mm の column 使用) させた場合の不吸着部 (流出液) 無着色。

B部: Al₂O₃ に吸着された部分の上層部 1/3 を取り, 1% H₂SO₄ で溶出させた溶出部分, 暗褐色。

C部: Al₂O₃ に吸着された部分の下部 2/3 を取り, 水で溶出した溶出部分, 黄色。

D部: Acetone に不溶部を水に溶し, 同様 Al₂O₃ 層を通し, 通過して来た部分, 赤褐色。

E, F部: Al₂O₃ に吸着された部分をエーテルでよく洗い上部 1/3 部と下部 2/3 部を 1% H₂SO₄ で溶出した溶出部, 前者は赤褐色, E部, 後者はオレンジ褐色, F部。

(b) *Polarograph 法による追求: paper chromatograph 法によつて hydroxymethylfurfural (R_F 0.82) は確認し得たが, 他の spot (R_F 0.91, 0.72, 0.47) についてはなお本体を確認するに至らなかった。其の証明に polarograph 法を使用した。A, B, C, D, E, F 各 fraction の polarogram を示すと Fig. 1 の通りである。この方法で fraction A 部に $\pi_{1/2}$ -1.19 V, E, F 部に -1.05 V, -1.23 V の還元波を認め得たこ

Fig. 1. Polarograms of the Malic acid-Fructose Reaction Products.
(in 0.1 N NH_4Cl)

この方法に於いてもやはり hydroxymethylfurfural を確認し得たに過ぎなかつたが、その結果は paper chromatograph 法の結果とよく一致し、生成物質の確認に一步前進することが出来た。

(c) Spectrophotometer による追求：次いで著者は紫外線吸収スペクトルを求めて反応生成物を追求した。先ず fructose の 1% 林檎酸液 (0.1 mol.) を 10.0° で反応させ、生成物の紫外線吸収スペクトルを時間的に求めた。その結果は Fig. 2 に示す通りで、反应当初では $228\text{ m}\mu$ に最大吸収を示す物質が認められる。次いで反応時間の延長と共に $285\text{ m}\mu$ に最大吸収帯のある物質 (hydroxymethylfurfural) の生成が認められる。特にこの物質は反応時間と共に著しく増加するのがみられる。尙 Fig. 2 の紫外線吸収スペクトルは反応原液を水で 1/10 に稀釈して測定した結果である。これより反応の中間生成物として $228\text{ m}\mu$ に最大吸収を示す物質の生成が考えられるわけである。この本体についてはなお研究を要するが、EVANS⁽⁸⁾ 等が指摘しているように R-CH=CR'CHO で表される α, β -unsaturated aldehyde 類は $230\text{ m}\mu$ 附近に吸収 (最大) を示し、又アクロレイン、酸化メンチル等この位置に不飽和結合を有する物質も同様、この附近に最大吸収をもっている事実からして、この種の α, β -unsaturated carbonyl 化合物を生成中間物質と考えると、WOLFROM 等の反応機構式 (前記) 中に見られる $\text{CHO-C(OH)=CH-CHOH-CHOH-CHO}$ も中間物質としての存在を考えることが出来る。特にこの物質は EVANS の R-CH=CR'CHO には構造的には完全に一致するものである。更に先に分割した A, B, C, D, E, F 各部について紫外線吸収スペクトルを求めた。その結果は Fig. 3 に示す通りで、A 部は他と異つた最大吸収を示しており、C, E 部は典型的な hydroxymethylfurfural の吸収曲線を、D 部には先にふれた中間生成物と思われる物質の吸収曲線を、E 部は又多少変つた型の吸収線を示した。最後に比較のため hydroxymethylfurfural と levulinic acid の紫外線吸収スペクトルを測定した結果を附記した。要するにこの方法に於ても正確に認め得たのは hydroxymethylfurfural のみであつた。尙吸収スペクトルの測定は各

Fig. 2. Absorption Spectra of a 0.1 *M* Fructose and 1% Malic Acid reacted in an Aqueous Solution at 100° for various time interval.

Fig. 3. The Ultraviolet Spectrum of Malic Acid Fructose Reaction Products.

部を適当に稀釈して (Optical density 2.0 以下) 行つた. 故にその数値は定量的数値でないことを断つて置く.

本研究は果汁の褐変機構の究明の目的で行いつつある研究の一部で, 研究費は愛媛青果連ポンジュースの研究費によつた. 附記して感謝の意を表す. 尙又使用した Beckman spectrophotometer は長崎大学薬学部のもので, 使用の便を与えられた同学河野助教に感謝の意を表す.

(1) 野村, 高橋: 醸酵工学, 30, 29 (1952).

(2) V.M. LEWIS, W.B. ESSELEN, and C.R. FELLERS: *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2587

(1949).

(3) C.S. PEDERSON, H.G. BEATTIE, and E.H. STOTZ: *Agr. Expt. Sta. Bull.*,

- 728, 3 (1947).
- (4) G.E. LIVINGSTON: *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1342 (1953).
- (5) A. GOTTSCHALK, and S.M. PARTRIDGE: *Nature*, 165, 684 (1950).
C.O. CHICHESTER, H. STADTMAN, and G. MACKINNEY: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3418 (1952).
- (6) S.M. CANTOR, and Q.P. PENISTON.: *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2113 (1940).
庄司, 志方: 農化, 3, 1126 (1921); 4, 475 (1922); 5, 212 (1923).
- (7) B. SINGH, G.R. DEAN, and S.M. CANTOR.: *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 517 (1948).
M.L. WOLFROM, E.G. WALLACE, and B.A. METEALF: *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 265 (1942).
M.L. WOLFROM, R.D. SCHUETZ, and L. B. CAVALIERI: *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 515 (1948).
- (8) L. K. EVANS, and A. E. GILLAM: *J. Chem. Soc.*, 565 (1943).

Summary

Some experiments were carried out in order to investigate the effects of organic acids on the coloration of reducing sugar solutions and the reaction products of fructose and malic acid and following results were obtained.

1) The organic acid accelerated the "browning" of this system, malic acid gave more intense color than citric or tartaric acid, and succinic acid gave less intense color than the others.

2) These effects were much greater when glycine was present.

3) Fructose, sucrose, hydroxymethylfurfural and ascorbic acid gave "browning" in the presence of malic acid, but glucose, furfural, pyruvic acid and levalinic acid did not give such coloration.

4) From the solution of browning reaction of fructose and malic acid, some of the numerous reaction products were detected by the paper chromatography, polarography, and ultraviolet absorption spectra measurement. And on the bases of these results, some intermediates were proposed.

性 ホ ル モ ン に 関 す る 研 究 (第 3 報)

17 α -Methyl-3-keto-5, 17-dioxy-androstan の合成

福 田 俊 治 (高知女子大学栄養化学研究室)

昭 和 28 年 12 月 28 日 受 理

Studien über Sexualhormone. 3. Mitteilung. Synthese des 17 α -Methyl-3-keto-5, 17-dioxy-androstans

von Shunji FUKUDA. (Aus dem Nahrung-Chemisches Laboratorium, Kochi Weiblichen Hochschule.)

緒 言

さきに漆原・中馬等⁽¹⁾が Testosteron 合成に際して得た中間体からの誘導体の合成並びにそれら生理試験の結果については最近和田⁽²⁾によりて発表されたが、著者は未発表の 17 α -Methyl-3-keto-5, 17-dioxy-androstan を経口的に供試する目的で合成中、たまたま JULIA HEUSSER 等⁽³⁾の全く同一経路による合成発表を知つた。然し彼等は 17 α -Methyl-3-keto-5, 17-dioxy-androstan を去勢雄鶏に皮下注射して、その男性ホルモン作用が極めて弱いと発表した。著者はその物質の合成完了が遅れたが、先ず予定通りの経路で合成を終り、これを雛鶏の経口生理試験に供し、従来経口的には最強の男性ホルモンとされている Methyl-testosteron に優る生理的効果のあることを確認して、これを本誌に第 1 報⁽⁴⁾として報告した。著者の第 1 回合成は予定した通りの合成法を変更することなく JULIA 等⁽³⁾と同一経路のまま実施し、各段階共に殆んど同様の結果を得たが、17 α -Methyl-3 β , 17-dioxy-5, 6 α -oxido-androstan (III) から 17 α -Methyl-3 β , 5, 17-trioxy-androstan (IX) への反応に於て、JULIA 等と多少異り還元物は直ちに結晶化せず油状物質を生じた。これをヘキサンで再結晶して 17 α -Methyl-3 β , 5, 17-trioxy-androstan (IX) に相当する結晶を得たが、著者は還元物の不結晶物をそのままアセチル化して容易に結晶に導き、次に鹼化後酸化して目的物たる 17 α -Methyl-3-keto-5, 17-dioxy-androstan (X) を得た。その他の実験法は殆んど JULIA 等と同様であるため実験の部には本項を省略する。